



SCHWEIZERISCHE EIDGENÖSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. Mai 1952

Klasse 41

Gesuch eingereicht: 20. August 1949, 18 Uhr. — Patent eingetragen: 15. Januar 1952.

Zusatzpatent zum Hauptpatent Nr. 270546.

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung Luzern, Luzern (Schweiz).

Verfahren zur Herstellung eines Mischpolyamids.

Gegenstand des Hauptpatentes und des Zusatzpatentes Nr. 276924 sind Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, die sich unter anderem durch ungewöhnliche Hitzebeständigkeit auszeichnen. Diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß Endomethylen-caprolactam bzw. Endoäthylene-caprolactam auf 180 bis 300° C erhitzen werden. Diese Polyamide zeigen Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte von mehr als 400° C und lassen sich daher nicht nach dem Schmelzspinnverfahren zu Fäden oder Fasern verarbeiten. Es kommt für das Verspinnen dieser neuen Klasse von Polyamiden nur ein Trocken- oder Naßspinnverfahren aus einem organischen Lösungsmittel in Frage. Die Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln, die diese Polyamide in ausreichendem Maße lösen, ist sehr begrenzt. Zumeist handelt es sich um schwer zugängliche, daher kostspielige Stoffe mit physiologisch unangenehmen Eigenschaften. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit zur Rückgewinnung des Lösungsmittels, aus dem das Polyamid versponnen wird, und die damit unvermeidlich verbundenen Verluste. Die genannten Nachteile des Spinnens aus Lösungsmitteln tragen zu einer erheblichen Komplikation der Spinneinrichtung und zu einer wesentlichen Verteuerung der Fertigprodukte auf der Basis reiner bicyclischer Lactampolymerisate bei.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Zusammenpolymerisieren von bicyclischen Lactamen mit monocyclischen Lactamen zu Mischpolymerisaten gelangen kann,

die mit normalen Schmelzspinnmaschinen ohne jede Schwierigkeit versponnen werden können. Die Schmelzpunkte der Mischpolymerisate liegen zwischen denjenigen der beiden Einzelkomponenten und entsprechen nahezu dem Mischungsverhältnis. So schmilzt beispielsweise das Mischpolymerisat aus 70 Teilen ϵ -Caprolactam und 30 Teilen Endoäthylene-Caprolactam bei 270° C und läßt sich glatt in einer der üblichen Schmelzspinnanlagen, z. B. der Rostspinnmaschine gemäß Schweizer Patent Nr. 211636 oder in einer Spinnapparatur gemäß Schweizer Patent Nr. 265481, verspinnen. Man kann den Schmelzpunkt des Mischpolymerisates durch Erhöhung des Anteils an bicyclischem Lactam noch weiter steigern. Die dann zum Spinnen notwendigen hohen Temperaturen von mehr als 300° C führen aber leicht zu Zersetzungerscheinungen und Spinnstörungen.

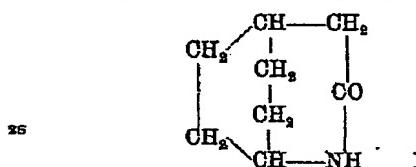
Auch die Wasseraufnahme ist bei diesen Polyamiden erhöht, was die aus solchen Fäden und Fasern hergestellten Gewebe und Gewirke wesentlich angenehmer im Tragen machen, sofern sie unmittelbar mit der Haut in Berührung kommen. Während beispielsweise die Polyamide auf der Basis von ϵ -Caprolactam (Perlon) und von Hexamethylene-diammoniumadipat (Nylon) nur eine Wasseraufnahme von 3,5 bis 4,0 % bei 20° C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit aufweisen, steigt diese bei einem Mischpolymerisat aus 70 % ϵ -Caprolactam und 30 % Endoäthylene-caprolactam auf 6,7 % an.

Der Gehalt an niedermolekularen Anteilen in diesen Mischpolyamiden entspricht recht genau dem angewandten Mischungsverhältnis. Da die bicyclischen Lactame, wie gefunden wurde, in den Mischpolymerisaten zu 100 % in

polymerer Form vorliegen, gelingt es, Mischpolymerisate aus monocyclischen und bicyclischen Lactamen, beispielsweise ϵ -Caprolactam, so zu erzielen, deren Gehalt an niedermolekularen Anteilen sehr gering ist.

Mischpolymerisat aus	Gehalt an niedermolekularen Anteilen	
100 % ϵ -Caprolactam	11—13 %	55
80 % >	8—10 %	
60 % >	6—7 %	
40 % >	4—5 %	
20 % >	2—3 %	
100 % >	0	60

15 Gegenstand des Patentes ist ein Verfahren zur Herstellung eines Mischpolyamids mit einem Schmelzpunkt bis 300° C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Endoäthyleneacaprolactam der Formel (I) gemeinsam mit ϵ -Caprolactam auf 180 bis 300° C erhitzt wird.



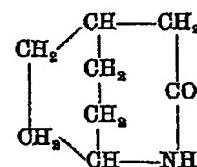
Beispiel:

25 Eine Mischung aus 70 Teilen ϵ -Caprolactam, 30 Teilen Endoäthyleneacaprolactam und 10 Teilen Wasser als Reaktionsbeschleuniger wird im Autoklaven in sauerstofffreier Atmosphäre 2 Stunden auf 280° erhitzt und dann nach Entspannen des Druckes noch 8 Stunden bei gleicher Temperatur unter Atmosphärendruck entgast und entwässert. Das zähflüssige Polymerisationsprodukt erstarrt zu einem weißen bis grauen opaken Kunststoff, der bei 270° C schmilzt. Aus der Schmelze lassen sich kaltverstreckbare Fäden ziehen, die nach dem Reckprozeß hohe Längsfestigkeit haben. Die Fäden zeigen 7,4 bis 7,8 % extrahierbare Anteile und nehmen im Konditionierapparat bei 20° C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit 6,7 % Wasser auf.

30 Man kann die Polymerisation auch in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, z. B. eines Phenols, vornehmen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung eines Mischpolyamids mit einem Schmelzpunkt bis zu 300° C, dadurch gekennzeichnet, daß Endo- ϵ -äthyleneacaprolactam der Formel



gemeinsam mit ϵ -Caprolactam auf 180 bis 300° C erhitzt wird.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch so lange auf Polymerisationstemperatur gehalten wird, bis keine flüchtigen Bestandteile mehr entweichen.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Lösungsmittels ausgeführt wird.

Inventa AG. für Forschung
und Patentverwertung Luzern.